Synthesen von Aldehyden in der fettaromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Otto Kruber.

Freitag, den 19. Juli 1912, Mittags 1 Uhr

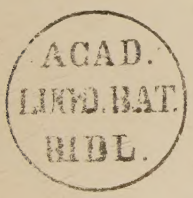
im Musiksaale der Universität:

Vortrag

„Neuere synthetische Methoden der organischen Chemie"

und

Promotion



Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1912.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. **Biltz**.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1912.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548201_0123

Vorliegende Arbeit entstand im chemischen Institut der Universität Breslau in der Zeit vom W.-S. 1911 bis W.-S. 1912 auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. v. Braun.

Ich werde meinem hochverehrten Lehrer für die Förderung meiner Studien stets zu Dank verpflichtet bleiben.

Das Gebiet der fettaromatischen Verbindungen, welches bis vor kurzem nur sehr lückenhaft untersucht worden war, ist in den letzten Jahren dank zwei Beobachtungen leichter zugänglich geworden: infolge der Möglichkeit vom Tetrahydrochinolin, also auch vom Chinolin aus zum normalen Phenylpropylchlorid, $C_6H_5(CH_2)_3Cl$, zu gelangen und dank der Fähigkeit des Chloramylbenzamids, $Cl\,(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, sich mit Benzol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zur Benzoylverbindung des normalen Phenylamylamins zu kondensieren.

Von diesen zwei Beobachtungen ausgehend ist es im Laufe der letzten 2 Jahre im hiesigen Institut gelungen, eine grössere Schar von Verbinduugen synthetisch herzustellen, welche der gesättigten fettaromatischen Körperklasse angehören und sich von der Phenylpropan- bis zur Phenylheptanreihe hinauf erstrecken. Lückenlos lagen zur Zeit, als ich meine Untersuchungen begann, die Karbonsäuren, $C_6H.(CH_2)_x\,.\,COOH$, nebst verschiedenen ihrer Derivate, die entsprechenden Amine, Chlor-, Brom-, Jodverbindungen und bis auf den Phenylbutylalkohol auch die Alkohohle vor. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, zunächst das noch fehlende Glied der Alkoholreihe darzustellen und dann wenn möglich die Reihe der homologen Aldehyde zu gewinnen.

Die Herstellung des Phenylbutylalkohols gelang in recht einfacher Weise sowohl durch Anwendung der Grignardschen Reaktion auf ein Gemenge von Phenylpropylbromid, $C_6H_5(CH_2)_3Br$, Magnesium und Trioxymethylen, als auch nach Bouveault durch Reduktion von Phenylbuttersäureäthylester, $C_6H_5(CH_2)_3COOC_2H_5$. Die

auf diese Weise möglich gewordene lückenlose Uebersicht über die zusammenhängende Reihe der fettaromatischen Alkohole ergab das bemerkenswerte Resultat, dass ihre bei den Anfangsgliedern, Phenyläthyl- und Phenylpropylalkohol, stark ausgeprägten Geruchseigenschaften beim Uebergang zu den höheren Gliedern immer mehr abnehmen, dass sich aber zugleich Oszillationen inbezug auf die Qualität ihres Geruches bemerkbar machen derart, dass der Phenylbutylalkohol und auch der Phenylhexylalkohol keinen besonders angenehmen Geruch aufweisen, der Phenylamyl- und Phenylheptylalkohol hingegen recht angenehm riechen und zwar der erstere nach Citronen und der letztere, wenn auch nur ganz schwach, nach Rosen. Diese Beobachtungen erhöhten noch bedeutend das Interesse, welches schon vom rein chemischen Standpunkt aus die Synthese einer so reaktionsfähigen Klasse von Körpern, wie es die fettaromatischen Aldehyde sein mussten, bot; denn es war kaum zu zweifeln, dass die Aldehyde voraussichtlich in noch viel deutlicherer Weise sich als Träger bestimmter Gerüche erweisen mussten.

Zu den wenigen seit längerer Zeit bekannten Darstellungsmethoden für Aldehyde sind in neuerer Zeit so viele Verfahren noch hinzugekommen, dass ich ursprünglich nicht zweifelte, es würde sich auf irgend einem der bisher üblichen Wege eine Gewinnung der Homologen des Phenylacetaldehyds ermöglichen lassen. In dieser Erwartung sah ich mich aber leider getäuscht. Nach erfolglosen Versuchen nach mehreren der bisher bekannten Verfahren die von mir gesuchten fettaromatischen Aldehyde zu erhalten, sah ich mich schliesslich genötigt, ein neues Verfahren auszuarbeiten, welches auf einer Reduktion der leicht zugänglichen Nitroverbindungen $C_6H_5(CH_2)_x\ NO_2$ zu Oximen $C_6H_5(CH_2)_x - {}_1CH{:}\ NOH$ beruht und konnte schliesslich auf diesem Wege das Ziel erreichen. Ich möchte, bevor ich zur näheren Schilderung dieses von mir eingeschlagenen Weges übergehe kurz anführen, welche Methoden heutzutage überhaupt für die Synthese von Körpern mit nicht aromatisch gebundenem Aldehydkomplex in Frage kommen, und welche von diesen

Methoden es mir möglich gewesen ist, im Gebiet der fett-aromatischen Verbindungen auszuprobieren. Man kann die Darstellungsweisen für Aldehyde einteilen in solche, die 1. auf einem Aufbau, 2. Abbau, 3. einer Isomerisation, 4. Oxydation, 5. Reduktion beruhen.

1. Von den Aufbaumethoden der Aldehyde dürfte die älteste die von Lieben angegebene sein, welche auf der Aldolkondensation zweier Aldehydmoleküle beruht und zunächst zu einem ungesättigten Aldehyd führt, zum Beispiel nach der Gleichung: $R \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = R \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O$.[1]) Durch passende Reduktion kann dann unter Umständen die doppelte Bindung abgesättigt werden.

Ein kleinwenig analog ist die neuerdings[2]) von Bouveault und Wahl in Vorschlag gebrachte Methode, die die Condensation eines Aldehyds mit Nitromethan zum Nitroalkohol, Ueberführung dieses letzteren in eine ungesättigte Nitroverbindung und Reduktion dieser zu einem gesättigten Oxim benutzt nach dem Schema:

$$R \cdot CHO + CH_3NO_2 \rightarrow R \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot CH{=}CH \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH = NOH.$$

In verschiedener Weise sind ferner nach der Entdeckung der Organomagnesiumverbindungen von Grignard diese letzteren für Aldehydsynthesen verwertet worden. Teils gelang es durch Behandlung einer Organomagnesiumverbindung R.MgBr mit Orthoameisensäurerester $CH(OC_2H_5)_3$ die zu Aldehyden verseitbaren Acetale[3]) zu erhalten:

$$R \cdot MgBr + CH(OC_2H_5)_3 = R \cdot CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5 \cdot O \cdot MgBr$$

$$R \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O = R \cdot C\overset{O}{\underset{H}{=}} + 2C_2H_5OH,$$

teils war es möglich, schon bei Anwendung des Ameisensäureesters selbst[4]) und zwar durch Arbeiten bei niedriger

[1]) Vgl die Synthese des Phenpentenals, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$, von E. Fischer u. Hoffa, B 31, 1933 [1898].

[2]) Bull. 29, 643. [1902].

[3]) Bodroux C. r. 138, 93 u. 700 [1904]. Tschitschibabin, B. 36, 186 [1903].

[4]) Gattermann u. Maffezzoli B. 36, 4152 [1903].

Temperatur, Aldehyde darzustellen; teils endlich hat sich die Umsetzung mit substituierten Amiden der Ameisensäure[1]) etwa nach den Gleichungen:

$$HCO \cdot NRR' + R''MgX = HCR''(OMgX) \cdot NRR'$$

$$HCR''(OMgX) \cdot NR \cdot R' + H_2O = R'' \cdot C \begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix} + MgX(OH) + NHRR'$$

als zweckdienlich erwiesen.

2. Um auf dem Wege des Abbaus zu Aldehyden gelangen zu können, stehen uns im allgemeinen drei Klassen von Körpern zur Verfügung: 1. Ungesättigte Verbindungen, 2. α-Oxysäuren, 3. α-Amidosäuren.

Die oxydative Spaltung von Verbindungen, die Lückenbindungen aufweisen, lässt sich zuweilen so leiten, dass Aldehyde als Spaltungsstücke resultieren, etwa nach dem Schema:

$$\begin{matrix} R \cdot CH = \\ O \end{matrix} \vdots \begin{matrix} = CHR_1 \\ O \end{matrix} \rightarrow R \cdot CHO + R_1CHO.$$

Als besonders bequemes Agens hat sich das Ozon erwiesen, wie die Arbeiten von Harries[2]) in den letzten Jahren gezeigt haben.

Die Oxysäuren, die schon früher gelegentlich Aldehyde geliefert haben, (als Beispiel sei die bekannte Bildung von Acetaldehyd aus Milchsäure angeführt), sind neuerdings in grösserer Anzahl und eingehenderer Weise nach dieser Richtung von Blaise[3]) untersucht worden, wobei sich gezeigt hat, dass aus ihnen zuerst Laktide und dann unter Kohlenoxydabspaltung Aldehyde entstehen:

$$2R \cdot CH(OH) \cdot COOH = 2H_2O + R \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CHR \cdot CO \cdot O}$$

$$R \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot R \cdot CO \cdot O} = 2R \cdot C \begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix} + 2CO.$$

Eine ganz andere Art des Abbaus zu Aldehyden ist kürzlich von Langheld[4]) bei den Amidosäuren durchge-

[1]) Bouveault C. r. 137, 987 [1903].

[2]) Vergl. z. B. Bildung von Lävulinaldehyd aus Allylaceton etc.: B. 36, 1935 [1903].

[3]) C. r. 148,697 [1904].

[4]) B. 46, 2360 [1909].

führt worden. Diese werden mit Natriumhypochlorit zunächst in am Stickstoff gechlorte Amidosäuren verwandelt:

$$R\cdot\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\cdot COOH + NaOCl = R\cdot\underset{\underset{NHCl}{|}}{CH}\cdot COONa + H_2O,$$

aus diesen entstehen dann unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak Aldehyde:

$$R\cdot\underset{\underset{NHCl}{|}}{CH}\cdot COONa + H_2O = R\cdot C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + CO_2 + NH_3 + NaCl.$$

3. Was die Entstehung von Aldehyden auf dem Wege der Isomerisation betrifft, so zeigt sich, dass α-Oxyde unter der Einwirkung von Zinkchlorid oder von verdünnter Schwefelsäure sich in die isomeren Aldehyde umlagern:

$$R\cdot\underset{\diagup\ \diagdown}{CH}\cdot CH_2 = R\cdot CH_2\cdot C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix},$$
$$\quad O$$

und auf wahrscheinlich derselben Ursache beruht die Aldehydbildung aus α-Glykolen, die wohl primär in α-Oxyde sich verwandeln:

$$R\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH = R\cdot\underset{\diagup\ \diagdown}{CH}\cdot CH_2 + H_2O$$
$$\quad O$$

$$R\cdot\underset{\diagup\ \diagdown}{CH}\cdot CH_2 \rightarrow R\cdot CH_2\cdot C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}.$$
$$\quad O$$

4. Dass Alkohole durch Oxydation in Aldehyde überzugehen imstande sind, ist längst bekannt, und von dieser Bildungsweise der Aldehyde stammt ja bekanntlich ihr Name. Glatt vollzieht sich diese Oxydation aber nur bei Alkoholen, die sehr leicht flüchtige und daher aus dem Oxydationsgemisch schnell entweichende Aldehyde liefern, also bloss bei den Anfangsgliedern der Fettreihe. Geht man über zu höhermolekularen Verbindungen, so lassen die Ausbeuten sehr schnell nach.

5. Der Gedanke Karbonsäuren in die sauerstoffärmeren Aldehyde zu verwandeln, ist bekanntlich zuerst in der Weise re-

alisiert worden, dass ein Gemenge eines Erdalkalisalzes der Fettsäure und Ameisensäure der Destillation unterworfen wurde, wobei aus dem Ameisensauren Salz kohlensaures Salz und aus der Karbonsäure Aldehyd entsteht. Die oft sehr schlechten Ausbeuten, die bei dieser Gewinnungsmethode erhalten werden, haben in neuerer Zeit die Anregung gegeben, eine Reihe anderer Methoden auszuprobieren, um Karbonsäuren oder Derivate von solchen zu reduzieren. Die direkte Reduktion von Salzen von Säuren haben Weil[1]) und Mettler[2]) untersucht, aber nur in einigen wenigen Fällen, zum Beispiel bei der Salizil- und Benzoesäure, hat das Verfahren erträgliche Ausbeuten an Aldehyd geliefert.

Ganz vereinzelt blieb der an sich sehr interessante Versuch von Staudinger[3]), Imidchloride von Säuren mit Magnesium umzusetzen, dann das Umsetzungsprodukt mit Wasser zu spalten und aus der erhaltenen Schiffschen Base durch Hydrolyse den Aldehyd herzustellen:

$$R\cdot C\begin{matrix}=N\cdot C_6H_5\\ -Cl\end{matrix} \rightarrow R\cdot C\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -MgCl\end{matrix} \rightarrow R\cdot C\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -H\end{matrix} \rightarrow R\cdot C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix} + NH_2C_6H_5,$$

und nicht viel günstiger verliefen die Versuche von Henle[4]), die den Imidchloriden konstitutionell nahe stehenden Imidoäther durch Reduktion in Amidoäther zu verwandeln, die beim Zerfall Aldehyde liefern:

$$R\cdot C\begin{matrix}=NH;\ HCl\\ -OC_2H_5\end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$R\cdot CH\begin{matrix}-NH_2\\ -OC_2H_5\end{matrix}$$

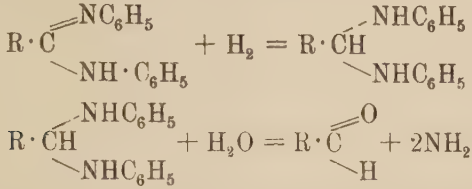
$$C_2H_5OH + R\cdot CH{:}NH \rightarrow R\cdot C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix} + NH_3$$

$$NH_3 + R\cdot CH(OH)OC_2H_5 \rightarrow R\cdot C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Schliesslich versuchte noch Merling[5]), nach einem ausserordentlich schön ausgedachten Verfahren Aldehyde her-

[1]) B. 41, 4147 [1908]
[2]) B. 41, 4148.
[3]) B. 41, 2217.
[4]) B. 38, 1362 [1905].
[5]) B. 41, 2064 [1908].

zustellen, indem er aus Karbonsäuren die diphenylierten Amidine gewann, diese zu Diphenylmethylendiaminen reduzierte und die Diamine in saurer Lösung in Anilin und Aldehyde spaltete:



ein Verfahren, welches in der hydroaromatischen Reihe sehr gute, in der aliphatischen Reihe dagegen bedeutend schlechtere Resultate ergeben hatte.

Für die von mir beabsichtigten Synthesen schieden von den geschilderten Methoden zunächst einige aus, die wegen des erforderlichen Ausgangsmaterials zur Zeit gar nicht in Betracht kamen, so der Abbau fettaromatischer ungesättigter Verbindungen durch Oxydation, die Ueberführung von Glykolen und α-Oxyden in Aldehyde und endlich der Abbau von Oxysäuren. Ganz aussichtslos schien es mir ferner zu versuchen, die Reihe der fettaromatischen Alkohole zu Aldehyden zu oxydieren und die Calcium- oder Baryumsalze der fettaromatischen Karbonsäuren mit ameisensaurem Salz zu destillieren. Haben doch schon W. v. Miller[1]) und später E. Fischer[2]) gezeigt, dass beim Hydrozimmtaldehyd und einigen diesem nahe stehenden Aldehyden die Ausbeuten nur wenige Prozent betragen. Schliesslich schien es mir zwecklos, die Kondensationsmethoden von Lieben oder von Bouveault und Wahl mit dem Hydrozimmtaldehyd als Ausgangsmaterial in Angriff zu nehmen, denn die Ausbeuten beim Uebergang von dem einen Glied zum nächst höheren Glied der Aldehydreihe sind nach beiden Methoden so gering [im Höchstfalle 25%], dass kaum Aussicht vorhanden war, über das dem Hydrozimmtaldehyd folgende Glied noch höher hinaus zu gelangen. Es blieben demnach für die Unter-

[1]) B. 23, 1080 [1890].
[2]) B. 31, 1989 [1898].

suchung im wesentlichen diejenigen Verfahren übrig, welche 1. die Umsetzung von fettaromatischen Bromverbindungen mit Magnesium und den verschiedenen Ameisensäurederivaten, 2. die Reduktion einiger fettaromatischer Karbonsäurederivate, insbesondere nach der Merlingschen Methode, und 3. den Abbau der Amidosäuren nach dem Langheldschen Verfahren als Grundlage haben. Diese, wie bereits erwähnt, im wesentlichen negativ verlaufenen Versuche erstrebten teils die Darstellung von Phenylbutyraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$, teils die von Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$.

Bei dem Versuch, Phenylpropylbromid mit Magnesium und mit Orthoameisensäureester umzusetzen, zeigte sich, dass das erwartete Acetal zweifellos entsteht, aber es wird nicht nur in geringer Ausbeute, sondern auch in so unreinem Zustande gebildet, dass greifbare Mengen des reinen Phenylbutyraldehyds daraus nicht gewonnen werden konnten. Die Reaktion veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$C_6H_5(CH_2)_3MgBr + CH(OC_2H_5)_3 = C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5O \cdot MgBr$$

$$C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O = C_6H_5(CH_2)_3C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Nicht besser wurde das Resultat, als der Orthoameisensäureester nach dem Vorgange von Houben und Döscher[1]) durch Methylformanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COH$ ersetzt wurde. Es entstand hierbei, trotz der nach der Gleichung

$$C_6H_5(CH_2)_3MgBr + C_6H_5N(CH)_3 \cdot COH =$$

$$C_6H_5N(CH_3)\,CH\begin{smallmatrix}-OMgBr\\-(CH_2)_3 \cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$$

$$\downarrow HCl$$

$$C_6H_5NH(CH_3),\ HCl + C_6H_5(CH_2)_3C\begin{smallmatrix}-O\\=H\end{smallmatrix}$$

[1]) B. 40, 4576 [1967].

zu erwartenden Bildung des Methylanilins ein Produkt, das zwar einheitlichen Eindruck machte, aber weder Geruch noch Zusammensetzung des Aldehyds besass.

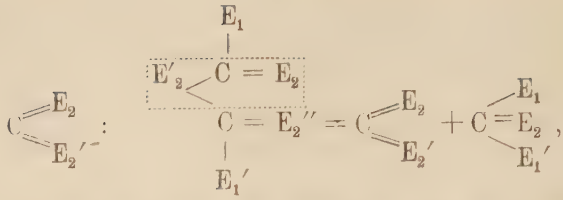
Als nach Merling versucht wurde, Phenylbuttersäure, $C_6H_5(CH_2)_3COOH$, in das Diphenyl-phenyl-butylamidin, $C_6H_5(CH_2)_3C{=}\overset{NC_6H_5}{\underset{NHC_6H_5}{}}$, dann in das Diphenyl-Diamido-phenylpropylmethan, $C_6H_5(CH_2)_3CH{<}\overset{NHC_6H_5}{\underset{NHC_6H_5}{}}$, und schliesslich unter Anilinabspaltung in Aldehyd zu verwandeln:

$$C_6H_5(CH_2)_3\cdot CH{<}\overset{NHC_6H_5}{\underset{NHC_6H_5}{}} + H_2O = C_6H_5(CH_2)_3C{<}\overset{O}{\underset{H}{}} + 2\,NH_2C_6H_5,$$

zeigte sich, dass der erste Teil dieses Weges sich sehr glatt zurücklegen lässt. Das Diamin war schon schwieriger rein zu erhalten und dessen Verwandlung in Aldehyd ging nur in ganz geringem Grade vor sich.

Dass weder die Destillation von phenylbuttersaurem noch von phenylvaleriansaurem Calcium mit Calciumformiat Erfolg versprach, ist bereits oben erwähnt worden. Ich wollte nun von der Ansicht ausgehend, dass die bei der Destillation erforderliche hohe Temperatur wahrscheinlich sehr oft auf die Aldehydbildung ungünstig wirkt, diesen Uebelstand dadurch beseitigen, dass ich bei tieferer Temperatur eine Reduktionswirkung der Ameisensäure zu erzielen versuchte und zwar ausgehend von folgender Betrachtung: Vor zwei Jahren hat J. v. Braun[1]) gezeigt, dass Verbindungen von dem allgemeinen Schema $E_1{-}C{=}\overset{E_2}{\underset{E'_2}{}}{-}C{=}\overset{E''_2}{\underset{E'_1}{}}$ (worin E_2, E_2' und E_2'' die 2 wertigen Atome $>O$ und $>S$, E_1 und E_1' beliebige einwertige Reste bedeuten,) sich dann als beständig erweisen, wenn ihr Molekül eine Symmetrie aufweist, und leicht zum Zerfall neigen unter Abspaltung von

[1]) B. 42, 2743 [1909].



wenn der Symmetriegrad ein geringer ist, und dass auf diese Ursache die Unbeständigkeit gemischter Säureanhydride zurückzuführen ist. Ich versuchte nun durch Einwirkung von Phenylbuttersäurechlorid $C_6H_5(CH_2)_3COCl$ auf Ameisensäure bei Gegenwart von Pyridin das gemischte Anhydrid herzustellen:

$$C_6H_5(CH_2)_3\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot Cl + H\cdot COOH = C_6H_5(CH_2)_3\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot O\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot H + HCl,$$

und hoffte, dass Phenylbutyraldehyd entstehen würde, wenn nicht die Tendenz der Ameisensäure, Kohlenoxyd abzuspalten, sich hindernd in den Weg stellen würde. Leider trat das Letztere ein, es wurde unter Abspaltung von Kohlenoxyd quantitativ Phenylbuttersäure zurückgewonnen.

Etwas mehr Erfolg als die bisher geschilderten Versuche hatten meine Bemühungen, den Phenylbutyraldehyd und den Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4C\overset{O}{\underset{H}{=}}$, durch Abbau der Phenyl-α-amidovaleriansäure $C_6H_5(CH_2)_3\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\cdot COOH$, und der Phenyl-α-amidokapronsäure, $C_6H_5(CH_2)_4\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\cdot COOH$, zu gewinnen. Die Synthese dieser beiden Säuren erwies sich zwar als etwas langwierig, konnte aber mit nicht schlechter Ausbeute durchgeführt werden. Für ihre Darstellung kam natürlich, da die fettaromatischen Aldehyde $C_6H_5(CH_2)_3C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ und $C_6H_5(CH_2)_4C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ noch unbekannt waren, die Strecker'sche Methode nicht in Betracht. Ebensowenig konnte ich

den einfachen, am Beispiel der Phenyl-α-amidobuttersäure $C_6H_5(CH_2)_2CH(NH_2)\cdot COOH$ von Knoop und Hössli[1]) beschrittenen Weg benutzen, der die Oximierung einer α-Ketonsäure und Reduktion der Oximsäure zur Grundlage hat. Denn die α-Ketonsäuren in den höheren fettaromatischen Reihen sind bisher noch nicht erhalten worden. Ich benutzte daher, um zu den zwei Homologen der Phenyl-α-amidobuttersäure zu gelangen, die Phenyl-α-bromvalerian- und die Phenyl-α-bromkapronsäure als Ausgangsmaterial, die ihrerseits aus Phenylpropylbromid, $C_6H_5(CH_2)_3Br$, resp. Phenylbutylbromid, $C_6H_5(CH_2)_4$, Br, in ganz derselben Weise erhalten wurden, wie seinerzeit die Phenyl-α-brombuttersäure, $C_6H_5(CH_2)_2CH(Br)CO_2H$ von Fischer[2]) aus Phenyläthylbromid, $C_6H_5(CH_2)_2$ Br:

$$C_6H_5(CH_2)_2Br \rightarrow C_6H_5(CH_2)_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$C_6H_5(CH_2)_2\cdot CH(COOH)_2 \rightarrow C_6H_5(CH_2)_2\cdot CBr(COOH)_2 \rightarrow$$

$$C_6H_5(CH_2)_2\cdot CHBr\cdot COOH$$

Die Entstehung der Amidosäuren aus den α-gebromten Säuren geben folgende Gleichungen wieder:

$$C_6H_5(CH_2)_2\cdot CHBr\cdot COOH + 2NH_3 = C_6H_5(CH_2)_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + NH_4Br$$

$$C_6H_5(CH_2)_3\cdot CHBr\cdot COOH + 2NH_3 = C_6H_5(CH_2)_3\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + NH_4Br$$

$$C_6H_5(CH_2)_4\cdot CHBr\cdot COOH + 2NH_3 = C_6H_5(CH_2)_4\cdot CH(NH_2)\cdot COOH + NH_4Br$$

[1]) B. 39, 1477 [1906].
[2]) B. 39, 2211 [1906].

Die aus der Phenyl-α-bromvaleriansäure und der Phenyl-α-bromkapronsäure erhaltenen Amidosäuren, die bemerkenswerterweise in Wasser schwer, in Alkohol dagegen etwas löslich sind, lassen sich mit Hypochlorit zum Phenylbutyraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_3C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ und Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ abbauen, aber die Ausbeuten waren recht unbefriedigend, sodass ich dieses Verfahren auf weitere Glieder nicht mehr übertrug.

Nach allen diesen Misserfolgen wandte ich mich schliesslich dem eingangs erwähnten Verfahren zu, welches die primären, gesättigten Nitroverbindungen $C_6H_5(CH_2)_x NO_2$ zum Ausgangspunkt hat. Schon Konowaloff[1]) hat zwar im Jahre 1899 beobachtet, dass solche Nitroverbindungen sich in passender Weise zu Oximen gesättigter Aldehyde reduzieren lassen, indessen hat in den seither verflossenen 13 Jahren noch niemand, wie es scheint, von dieser Methode Gebrauch gemacht, um mit ihrer Hilfe zu einer Darstellungsweise von Aldehyden zu gelangen. Wie aus den von mir in der fettaromatischen Reihe ausgeführten Versuchen und den gleichzeitig im hiesigen Institut an Dinitroverbindungen der Fettreihe gemachten Beobachtungen hervorgeht, unterliegt es keinem Zweifel, dass man sich dieses Verfahrens zur Gewinnung von Aldehyden wird bedienen können. Ich habe mit seiner Hilfe die Glieder vom Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5(CH_2)_2C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ bis zum Phenylönanthol, $C_6H_5(CH_2)_6.C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ zum Teil mit vollständig befriedigender Ausbeute ohne grosse Mühe isolieren können.

Das Verfahren ist im Grunde recht einfach. Die Nitroverbindungeu von der allgemeinen Formel $C_6H_5(CH_2)_x \cdot NO_2$ gewinnt man nach dem Vorgange von Victor Meyer aus den Jodiden $C_6H_5(CH_2)_x J$ und Silbernitrit als farb- und geruch-

[1]) C. 1899 I, 597.

lose, etwa 20° höher als die entsprechenden Alkohole sehr konstant destillierende Flüssigkeiten, die ihrer Natur als Pseudosäuren entsprechend sich kalt in Alkalien nur langsam lösen. Sie entstehen auch in den höheren Reihen in guter Ausbeute; daneben bilden sich stets etwa in gleicher Menge die isomeren Salpetrigsäureester, $C_6H_5(CH_2)_x \cdot O \cdot NO$, was jedoch keinen Nachteil für das Verfahren bedeutet, da aus den Nitriten leicht durch Umsetzung mit Methylalkohol die entsprechenden fettaromatischen Alkohole quantitativ zurückerhalten werden:

$$C_6H_5(CH_2)_x \cdot O \cdot NO + CH_3OH = C_6H_5(CH_2)_x OH + CH_3 \cdot O \cdot NO,$$

sodass also theoretisch das angewandte Jodid quantitativ in den Nitrokörper übergeführt werden kann. Gleich den Fettnitroverbindungen lassen sich die fettaromatischen zum Beispiel in Dibrom-, Benzolazoverbindungen, Nitrolsäuren und in feste Natriumsalze verwandeln. Diese letzteren werden zur Reduktion in alkalischer Lösung der salzsauren Lösung von Zinnchlorür zugesetzt. Die Reduktion findet dabei nach der Gleichung statt:

$$R \cdot CH{:}N\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2 = R \cdot CH{:}NOH + H_2O.$$

Mit Ausnahme des Hydrozimmtaldoxims sind die entstehenden Oxime von öliger Beschaffenheit, sie wurden daher nicht isoliert, was ja auch für die Darstellung der Aldehyde nicht erforderlich ist. Schon bei der Reduktion der Nitroverbindungen werden die entstehenden Oxime wahrscheinlich weiter teilweise hydrolytisch gespalten. Durch Kochen mit verdünnter Säure geschieht dies in vollkommener Weise:

$$R \cdot CH{:}NOH + H_2O = R \cdot C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + NH_2OH.$$

Die Aldehyde sind wasserhelle Flüssigkeiten, die wenig niedriger sieden als die entsprechenden Alkohole. Sie scheinen sich nur schwer mit Natriumbisulfit zu verbinden. Ihre Hydrazone und Semikarbazone sind besonders in den höheren Reihen sehr schlecht kristallisierende Verbindungen,

die nicht zur Reinigung der Aldehyde benutzt werden können.

Die Analyse der Aldehyde ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Sie liefert durchweg zu geringe Werte für Kohlenstoff, was besonders bei dem Phenylkapronaldehyd und dem Phenylönanthol hervortritt. Die gleiche Erfahrung machten Rassow und Burmeister[1]) kürzlich bei der Analyse des Phenylacetaldehyds, die die Ursache des Analysenfehlers in der Entstehung einer äusserst leicht flüchtigen, sich weiterer Oxydation entziehenden Säure sehen. Es ist wohl möglich, dass bei den völlig einheitlich siedenden Aldehyden der Phenylhexan- und Phenylheptanreihe ähnliche Verhältnisse obwalten.

Aus zweien der gewonnenen Aldehyde wurden die Acetate hergestellt, die einen wenig ausgeprägten Geruch besitzen. Was den Geruch der Aldehyde selbst betrifft, so treten hier die Schwankungen, die bei den Alkoholen inbezug auf den Geruch beobachtet worden sind, kaum hervor. Die Aldehyde zeichnen sich alle durch einen angenehmen aber nicht weiter charakteristischen Geruch aus, und nur der Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix}$ bildet eine Ausnahme. Er riecht sehr ähnlich dem Citral, erinnert also an den zugehörigen Alkohol, sodass in der mit dem Benzolkern verbundenen Pentamethylenkette zweifellos eine odorophore Gruppe zu erblicken ist, deren Geruch möglicherweise durch weitere Veränderungen und Substitution im aromatischen und aliphatischen Teile des Moleküls mehr oder weniger starke Veränderungen erleiden wird. Dieses Resultat meiner Untersuchungen ist insofern als ein besonders günstiges zu bezeichnen, als ja von den fettaromatischen Verbindungen gerade die der Phenylpentanreihe leicht zugänglich sind und sich bei ihnen eine Variation des Moleküls, die vielleicht die rätselhaften Zusammenhänge zwischen Geruch und Konstitution erklären kann, wohl ohne besondere Mühe wird durchführen lassen.

[1]) J. f. pr. Ch. 1911, 481.

Es wurde ferner in dieser Arbeit noch die interessante Feststellung gemacht, dass von der Grignardschen Reaktion auch in den höheren Reihen, jedenfalls bis zur Phenylhexanreihe, ergibiger Gebrauch gemacht werden kann, da die synthetische Wirkung des Magnesiums dann noch nicht in dem Masse hervortritt, dass sie bei der Ueberführung eines Bromids in den nächst höheren Alkohol die Ausbeuten wesentlich beeinträchtigen könnte. Es wurde der schon bekannte Phenylhexylalkohol, $C_6H_5(CH_2)_6OH$, durch Anwendung der Grignardschen Reaktion auf ein Gemenge von Phenylamylbromid, $C_6H_5(CH_2)_5Br$, Magnesium und Trioxymethylen hergestellt, was mehrfach mit befriedigender Ausbeute gelang.

Um eine bessere Uebersicht zu ermöglichen, wird die Schilderung der neu hergestellten Verbindungen und ihrer Darstellungsweise nach Massgabe der Kohlenstoffzahl vorgenommen; daher ist für den nun folgenden experimentellen Teil die Einteilung in Phenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexan- und -heptanreihe gewählt worden.

Experimenteller Teil.

I. Phenyl-propan-Reihe.

Mit der Herstellung des schon bekannten Hydrozimmtaldehyds wurde die Methode, durch Reduktion von Nitroverbindungen zu Aldehyden zu gelangen, auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Phenylnitropan, $C_6H_5(CH_2)_3NO_2$.

Zur Herstellung des Phenylnitropropans wurde ausgegangen vom Phenylpropylalkohol, der über das Bromid in das Phenylpropyljodid verwandelt wurde.

23 gr Jodpropylbenzol, in dem halben Volumen absoluten Aethers gelöst, wurden mit $1^1/_2$ Mol. [22 g] staubtrockenem Silbernitrit in kleinen Portionen versetzt. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung ein, die den Aether schwach zum Sieden brachte, worauf durch erneuten Zusatz von wenig Aether gekühlt wurde. Aeussere Kühlung wurde vermieden, um den Verlauf der Reaktion nicht zu behindern. Nach 24 stündigem Stehen wurde dann der Ag-Schlamm abfiltriert und gut mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung zeigte keine Halogenreaktion mehr. Nach Verdampfen des Aethers wurde das Phenylnitropropon im Vakuum destilliert. Zunächst ging ein bedeutender Vorlauf über, der unter 14 mm zwischen 115 und 125° siedete und hauptsächlich aus den isomeren Nitrit bestand. Dann stieg die Temperatur allmählich auf 144°, worauf nach wenigen Tropfen Zwischenlauf das Phenylnitropropan konstant ohne Zersetzung und ohne

Rückstand unter 11 mm bei 147—148° überdestillierte. Es ist ein farb- und geruchloses Oel, das sich in Alkalien ziemlich schwer löst. Die Ausbeute betrug 10,1 g = 66% der Theorie, berechnet auf das angewandte Jodpropylbenzol.

0,1682 g Sbst: 12,6 ccm N(23°, 748 mm)
0,1814 g „ : 0,4330 g CO_2, 0,1154 g H_2O.
$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 65,45; H 6,67; N 8,42
Gef. C 65,10; N 7,09; N 830.

Natriumsalz, $C_5H_5(CH_2)_2CH:\overset{ONa}{N}=O$.

2 g Phenylnitropropan wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzt. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Aether das Natriumsalz als gallertähnlicher Niederschlag ausgefällt. Ausbeute: 88%. Es löst sich leicht in Alkohol und Wasser. Zur Analyse wurde es auf Ton im Vakuum getrocknet.

0,1870 g Sbst.: 0,0689 g Na_2SO_4.
$C_9H_{10}O_2NNa$. Ber. Na 12,29; Gef. Na 11,85.

Phenylnitrodibrompropan, $C_6H_5(CH_2)_2\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}\cdot NO_2$,

fällt als farbloses Oel aus, wenn man zu der Lösung des Natriumsalzes in fünfprozentiger KOH die berechnete Menge Brom hinzufügt. Nach längerem Stehen im Vakuum wurde der Körper analysiert.

0,1872 g Sbst.: 0,2195 g Ag Br
$C_9H_9O_2NBr_2$. Ber. Br 49,54; Gef. Br 49,90.

Phenylnitropropylazobenzol, $C_6H_5(CH_2)_2\overset{NO_2}{C}=N\cdot NHC_6H_5$,

wird als halbfeste, halbölige Masse erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Diazobenzolsulfatlösung längere Zeit schüttelt. Nach

einigen Stunden wurde der Körper fest. Er wurde abfiltriet und nach Abpressen auf Ton in wenig Aether gelöst. Nach langsamem Verdunsten des Aethers blieben am Rande der Schale kleine, rote Kristallnadeln zurück, die auf Ton im Vakuum getrocknet wurden und dann den Sm. P. 133—134° zeigten. Der Stoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Phenylpropylnitrolsäure, $C_6H_5(CH_2)_2C{=}N{<}^{NO}_{O}{-}OH$;

Zu der Lösung von 0,4 g Natriumsalz in der entsprechenden Menge wässriger KOH wurde 1 Mol. KNO_2 (in geringem Ueberschuss) in Wasser gelöst hinzugefügt. Dann wurde unter Kühlung langsam mit verdünnter H_2SO_4 versetzt. Beim Beginn des Säurezusatzes trat die blutrote Färbung des Natriumsalzes der Nitrolsäure auf, die beim Eintreten der sauren Reaktion verschwand. Die Nitrolsäure wurde dann mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers in einer flachen Schale schied sie sich am Rande derselben in eisblumenartigen Kristallen ab. Diese, 0,2 g, wurden auf Ton im Vakuum getrocknet. Die Nitrolsäure schmilzt bei 73—75°. Sie ist in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

0,1326 g Sbst.: 16,7 ccm N(20°,750 mm)
$S_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 14,43; Gef. N 14,15.

Hydrozimmtaldoxim, $C_6H_5(CH_2)_2CH:N\cdot OH$.

3,8 g des Natriumsalzes wurden in Wasser gelöst und zu einer stark gekühlten Lösung von 6,1 g $SnCl_2 + 2aq$ [= $1^1/_3$ Mol.] in 30 - 40 ccm konzentrierter Salzsäure allmählich unter Umschütteln hinzugegeben. Der Eintritt der Reduktion machte sich durch starke Trübung und durch das Auftreten des Aldehydgeruches bemerkbar. Die saure Lösung wurde dann sofort mit festem Natriumkarbonat neutralisiert und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die Emulsion der Zinnsalze im Aether wurde abgesaugt. Nach Verdampfen

des Aethers erstarrte die zurückgebliebene ölige Substanz bei zweitägigem Stehen im Vakuum. Das Oxim wurde aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, umkristallisiert. Die Ausbeute war sehr gering, sie betrug 0,4 g. Wahrscheinlich wird schon bei der Reduktion ein Teil des Oxims zu Aldehyd und Hydroxylamin gespalten. Der Sm. P. 93—94° des Hydrozimmtaldoxims stimmt mit dem von E. Fischer angegebenen überein.

0,1476 g Sbst.: 12,6 ccm N(19°, 764 mm)
$C_9H_{11}ON$. Ber. N 10,07; Gef. N 9,98.

Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5(CH_2)_2C{=}O{}^{H}$.

Etwa 2,5 g des durch Reduktion von 3,8 g Natriumsalz erhaltenen öligen Produktes, das in der Hauptsache aus Hydrozimmtaldoxim bestand, wurde mit 40 ccm achtprozentiger H_2SO_4 ½ Stunde hindurch am Rückflusskühler gekocht, worauf die Verseifung vollständig eingetreten war. Der Aldehyd wurde dann mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether aufgenommen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert; dabei ging er ohne Vorlauf bei 110—113° unter 16 mm als wasserhelle Flüssigkeit über. Der gefundene Siedepunkt stimmt mit dem von E. Fischer[1]) angegebenen [104—105°, 13 mm] überein. Die Ausbeute betrug 1,6 g = 59%, berechnet auf das Phenylnitropropan. Zur Charakterisierung des Aldehyds wurde sein Diphenylmethandimethyldihydrazon, $[C_6H_5(CH_2)_2CH{:}N\cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$ hergestellt, das sofort als gelblicher Niederschlag ausfällt, wenn man zu der essigsauren Lösung des Hydrazins einige Tropfen des Aldehyds hinzufügt. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Alkohol wurde es in schönen Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leicht löslich. Sm. P. 99—100°.

[1]) B. 31, 1991 [1898].

0,1032 g Sbst.: 0,3050 g CO_2, 0,0724 g H_2O
0,1324 g „ : 13,7 ccm N(19,5°, 760 mm]
$C_{33}H_{36}N_4$. Ber. C 81,14; H 7,38; N 11,48
Gef. C 80,60; H 7,84; N 11,85.

II. Phenyl-butan-Reihe,

Phenylbutylalkohol, $C_6H_5(CH_2)_4OH$.

Der noch nicht bekannte Phenylbutyalkohol wurde zur Ergänzung der schon früher von J. v. Braun[1]) und Deutsch hergestellten höheren Homologen aus dem Phenylbuttersäurenitril nach der Methode von Bouveault und mit besserer Ausbeute nach Grignard gewonnen, wobei das Phenylpropylbromid zum Ausgangspunkt diente.

Wird γ-Phenylbuttersäure $C_6H_5(CH_2)_3COOH$, die analysenrein in einer Ausbeute von 80% aus ihrem Nitril durch Verseifung in alkoholischer Lösung gewonnen wird[2]), in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung 2 Stunden lang ein lebhafter Strom von trockenem HCl-Gase eingeleitet, so erhält man auf Zusatz von Wasser den Phenylbuttersäureester, der nach Waschen und Trocknen über $CaCl_2$ bei 130—131° (10 mm) übergeht. Ausbeute: 96%. Bei der Reduktion lassen sich höchstens 30 g des Esters, die man in der zehnfachen Menge heissen Alkohols gelöst, auf 35 g metallisches Natrium fliessen lässt, auf einmal verarbeiten, da die Ausbeute sich sonst verschlechtert. Nach Auflösung des Natriums destilliert man den Aethylalkohol grösstenteils ab, setzt zum Rückstande Wasser, nimmt den Phenylbutylalkohol in Aether auf, trocknet und fraktioniert. Er destilliert völlig konstant bei 140° (14 mm) als farbloses, stark riechendes Oel.

0,1628 g Sbst.: 0,4775 g CO_2, 0,1382 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80,00; H 9,33
Gef. C 79,98; H 9,49.

[1]) u. [2]) B. 44, 2867, [1911].

Die Ausbeute betrug auf den angewandten Ester berechnet 70%, auf das Phenylpropylbromid bezogen 47%. Aus der alkalisch, wässrigen Flüssigkeit wurden bedeutende Mengen Phenylbuttersäure zurückgewonnen.

Das Phenylurethan $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ des Phenylbutylalkohols bildet sich sehr leicht und kann durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin rein gewonnen werden. Sm. P. 51—52°.

0,1506 g Sbst.: 7,2 ccm N(19°, 745,5 mm]
$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5,20; Gef. N 5,36.

Um den Phenylbutylakohol nach der Grignardschen Methode zu gewinnen, setzt man Phenylpropylbromid mit Magnesium um, fügt 1 Mol trockenes und fein pulverisiertes Trioxymethylen hinzu und kocht auf dem Wasserbade 24 Stunden. Beim Verarbeiten der durch Säurezusatz zerlegten Reaktionsmasse erhält man einen Vorlauf (60—70°, 10 mm), der hauptsächlich aus Propylbenzol besteht, eine Hauptfraktion, die den Phenylbutylalkohol enthält und deren Menge auf das angewandte Phenylpropylbromid berechnet 59% beträgt, dann einen hochsiedenden Rückstand, der wahrscheinlich aus symm. 1,6-Diphenylhexan besteht.

Phenylbutylbromid, $C_6H_5(CH_2)_4Br$

musste als Ergänzung zu dem schon bekannten Phenylbutylchlorid und -jodid hergestellt werden, um mit seiner Hilfe die weiter unten beschriebene Synthese der Amidosäure in der Hexanreihe ausführen zu können. Es bildet sich leicht, wenn man Phenylbutylalkohol mit dem doppelten Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure im verschlossenen Rohr 5 Stunden auf 110° erhitzt. Es ist farblos und siedet unter 12 mm bei 131—133°.

0,1976 g Sbst.: 0,1764 g AgBr
$C_{10}H_{13}Br$. Ber. Br 37,56; Gef. Br 3798.

Herstellung des Phenylbutyraldehyds, $C_6H_5(CH_2)_3C{=}O{-}H$.

Die Herstellung des Phenylbutyraldehyds wurde nach verschiedenen Methoden versucht, von denen jedoch nur die Reduktion des Phenylnitrobutans (s. u.) befriedigende Ausbeuten lieferte.

1. Versuch einer Synthese des Aldehydes aus Phenylbuttersäure $C_6H_5(CH_2)_3COOH$ und Ameisensäure.

6,5 g $C_6H_5(CH_2)_3COOH$ wurden mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in einem Destillierkölbchen geschmolzen, hierauf im Vakuum destilliert. Nachdem im Vorlauf das Phosphoroxychlorid weggegangen war, siedete das Phenylbuttersäurechlorid zwischen 146—148° bei 20 mm. Die Ausbeute betrug 6,5 g = 90%.

Das erhaltene Phenylbuttersäurechlorid wurde in absolutem Aether gelöst, mit der entsprechenden Menge Ameisensäure [1 Mol] versetzt und zu dem Gemisch unter guter Kühlung 1 Mol Pyridin, in Aether gelöst, allmählich hinzugefügt. Es trat bald Gasentwicklung ein, die durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel wieder Phenylbuttersäure aus, die in Aether aufgenommen wurde. Nach Verdunsten des Aethers blieb sie kristallinisch zurück. Sie wurde in der angewandten Menge zurückerhalten.

2. Versuch der Aldehyddarstellung aus dem Phenylbutyldiphenylamidin, $C_6H_5(CH_2)_3C{=}NC_6H_5{-}NHC_6H_5$ nach Merling.

Die Synthese von Merling ergab nur Spuren des Aldehyds. Es wurde hierbei ausgegangen von 10 g Phenylbuttersäurenitril, die in ein Mol. absolutem Alkohol gelöst wurden. Durch Einleiten von 1 Mol trockenem HCl-Gas trat eine Verdickung der Flüssigkeit ein. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte war noch keine Kristallabscheidung eingetreten. Der salzsaure Phenylpropylimidoäther

$C_6H_5(CH_2)_3C(OC_2H_5) : NH \cdot HCl$ wurde dann mit absolutem Aether ausgefällt; die weisse kristallinische, ziemlich hygroskopische Masse wurde abgesaugt, in absolutem Alkohol gelöst und mit 3 Mol Anilin versetzt. Das Gemisch wurde dann 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Vertreiben des Alkohols und des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf blieb das entstandene Phenylbutyldiphenylamidin $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot C\begin{smallmatrix} \diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$ als braunes Oel zurück, das mit Aether aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet wurde. Nach Verdampfen des Aethers erstarrte der Körper nach längerem Stehen im Vakuum zu einer weissen kristallinischen Masse, die nach Abpressen auf Ton den Sm. P. 80—82^0 zeigte und analysenrein war. Die Ausbeute betrug 13 g = 60%, berechnet auf das angewandte Phenylbuttersäurenitril.

0,1916 g Sbst.: 15,5 ccm N (18^0, 766 mm)

$C_{22}H_{22}N_2$. Ber. N 8,95 Gef. N 9,37.

Mit Natrium und Alkohol, (von jenem wurde die 3 fache berechnete, von diesem die achtfache Gewichtsmenge genommen,) wurde das Amidin reduziert. Dann wurde nach Verdünnen mit Wasser der Alkohol mit Wasserdampf weggetrieben und das entstandene Phenylbutyldiphenyldiamin $C_6H_5(CH_2)_3CH\begin{smallmatrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$ mit Aether aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb der entstandene Körper auch nach längerem Stehen im Vakuum ölig. Er wurde dann mit verdünnter H_2SO_4 im Ueberschuss versetzt und durch das Gemisch Wasserdampf hindurchgeleitet, wobei der entstandene Phenylbutyraldehyd sich durch seinen unten beschriebenen Geruch bemerkbar machte. Doch hatten sich nur Spuren des Aldehydes gebildet. Eine beträchtliche Menge eines zähen, braunen, stickstofffreien Oeles, das nach der Wasserdampfdestillation zurückblieb, bestand wahrscheinlich aus Condensationsprodukten des Aldehyds.

3. Versuche der Aldehyddarstsllung mit Hilfe von Grignardschen Magnesiumverbindungen.

a) Umsetzung von Orthoameisensäureester mit $C_6H_5(CH_2)_3MgBr$ nach Bodroux[1]) und Tschitschibabin[2]).

Nach Umsetzen des Phenylpropylbromids mit Magnesium wurde 1 Mol Orthoameisensäureester hinzugefügt, wobei unter Aufsieden des Aethers deutlich Reaktion eintrat. Der Aether wurde dann abgedampft und hierauf das Reaktionsgemisch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch verdünnte Säure wurde dann die Reaktionsmasse zersetzt, das entstandene Acetal ausgeäthert und mit Na_2SO_4 getrocknet, hierauf im Vakuum destilliert. Dabei ging nach einem beträchtlichen niedrig siedenden Verlaufe (80—90°, 18 mm) die Hauptmenge des Acetals bei 200° und 20 mm über unter starker Zersetzung. Der Körper war nicht rein, stark bromhaltig. Die Ausbeute betrug 30%, auf das angewandte Phenylpropylbromid berechnet.

Das Acetal wurde mit der fünfzigfachen Menge dreiprozentiger Schwefelsäure 2 Stunden gekocht, dann ausgeäthert und nach Verdampfen des Aethers der Aldehyd, der als gelbes Oel zurückblieb, mehrere Stunden mit einer 40 prozentigen Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Doch hatte sich nur ein kleiner Teil des noch sehr unreinen Aldehyds mit Bisulfit verbunden, sodass von einer Weiterverarbeitung abgesehen wurde.

b) Umsetzung von Methylformanilid mit $C_6H_5(CH_2)_3MgBr$ nach Houben und Döscher[3]).

10 g Phenylpropylbromid wurden mit Magnesium umgesetzt. Nach Hinzufügen der berechneten Menge Methylformanilid trat deutlich eine Umsetzung ein, zu deren Vollendung 8 Stunden gekocht wurde. Hierauf wurde die Reaktionsmasse mit verdünnter HCl zersetzt, dann ausgeäthert, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurde

[1]) C. r. 138, 93, 700 [1904]
[2]) B. 37, 186 [1904].
[3]) B 40, 4576 [1907].

eine nur wenig höher als der erwartete Aldehyd siedende Flüssigkeit erhalten (135 – 140°, 13 mm) die aber weder den Geruch, noch die Eigenschaften, noch die Zusammensetzung des Phenylbutyraldehyds zeigte. Von dem Körper wurden 3 g erhalten, ausserdem ging zwischen 60 und 70° (12 mm) ein Vorlauf von etwa 1,5 g über und es hinterblieb ein Rückstand von etwa 2 g, der über 200° siedete.

I. 0,1960 g Sbst.: 0,5315 g CO_2; 0,1380 g H_2C
II. 0,1890 „ „ 0,5114 g „ ; 0,1335 „ „
$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81,08 H 8,11
I. Gef. „ 73,95 „ 7,87
II. „ „ 73,80 „ 7,89.

4. Versuch der Herstellung des Phenylbutyraldehyds durch Abbau der Phenyl-α-aminovaleriansäure, $C_6H_5(CH_2)_3CH \cdot CO_2H$ (mit NH_2 an CH).

Zu der wässrigen Lösung von 3 g Aminosäure, deren Herstellung weiter unten beschrieben ist, wurde die berechnete Menge 1 normaler NaOCl-Lösung hinzutropfen gelassen, während ein kräftiger Dampfstrom durch den Kolben geleitet wurde In dem Dampfdestillat machte sich bald der Geruch des Phenylbutyraldehyds bemerkbar, der durch Schütteln mit Semikarbazidlösung in das Semikarbazon verwandelt wurde. Dieses zeigte nach Umkristallisieren aus Methylalkohol den richtigen Sm. P. 104—105°. [S. u. !]. Die Ausbeute betrug 0,8 g = 25%[1]).

5. Herstellung des Phenylbutyraldehyds durch Reduktion von Phenylnitrobutan.

Phenylnitrobutan, $C_6H_5(CH_2)_4NO_2$.

Das Phenylnitrobutan wurde entsprechend dem niederen Homologen aus Phenylbutyljodid und Silbernitrit [1½ Mol]

[1]) Langheld, der Entdecker dieser Methode, erzielte beim Abbau obiger Aminosäure ein günstigeres Resultat. Vielleicht ist es daher möglich, bei genauer Befolgung der von ihm angegebenen Versuchsbedingungen etwas bessere Ausbeuten zu erhalten.

gewonnen. Die Umsetzung vollzog sich in der schon geschilderten Weise. Nach 24stündigem Stehen zeigte die von dem Silberschlamm abfiltrierte, ätherische Lösung keine Halogenreaktion mehr. Die Ausbeute an Phenylnitrobutan betrug 50%. In gleicher Menge war das isomere Nitrit entstanden. Dieses siedete in der Hauptsache bei 125—130° (16 mm). Nach einer geringen Zwischenfraktion ging das Phenylnitrobutan bei 15 mm zwischen 160 und 165° ohne Zersetzung und ohne Rückstand über. Es ist ein fast farbloses, wenig riechendes Oel, das sich in Alkalien nur schwer löst.

0,1958 g Sbst.: 0,4836 g CO_2; 0,1330 g H_2O.
0,2160 g „ : 13,9 cmm N (21°, 762 mm)
$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67,04; H 7,26; N 7,82
Gef. C 67,35; H 7,59; N 7,31.

Das Natriumsalz, das beim Stehen an der Luft zerfliesst und beim Auswaschen mit Alkohol hydrolysiert wird, wurde nicht rein hergestellt.

Ebenso wurden in dieser und den höheren Reihen die Oxime der Aldehyde wegen ihrer öligen Beschaffenheit nicht isoliert.

Phenylbutyraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_3C\lessgtr^{O}_{H}$.

7,9 g Natriumsalz des Phenylnitrobutans wurden, wie in der Propanreihe angegeben, mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, die saure Lösung sofort neutralisiert und hierauf erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das ölige Reduktionsprodukt mit etwa 250 ccm achtprozentiger H_2SO_4 $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Alsdann war vollständige Verseifung des Oxims zum Aldehyd eingetreten; dieser wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Er siedete ohne Vorlauf bei 120–131° (17 mm) als wasserhelle Flüssigkeit. Er besitzt einen ziemlich starken, nicht unangenehmen, doch nicht besonders charakteristischen Geruch. Die Ausbeute betrug 3,6 g = 50%, berechnet auf das Phenylnitrobutan. Nach der Vakuumdestillation blieb ein unbedeutender Rückstand, der Stickstoff nicht enthielt und wahrscheinlich Kondensationsprodukte des Aldehyds darstellte.

0,1714 g. Sbst.: 0,5066 g CO_2; 0,1284 g H_2O.
$C_{12}H_{12}O$. Ber. C 81,08; H 8,11.
Gef. C 80,61; H 8,38.

Das Hydrazon $[C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH = N \cdot N(CH_3)C_6H_2]CH_2$ fiel in öliger Form aus, nach längerer Zeit wurde es fest, doch konnte es nicht rein erhalten werden.

Das Semikarbazon $C_6H_5(CH_2)_3CH = N \cdot NH \cdot C : O \cdot NH_2$ wurde nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol in weissen, perlmutterglänzenden Kristallblättchen erhalten, die bei 98° sintern und bei 104—105° schmelzen.

0,0602 g Subst.: 10,7 ccm N (18°, 749 mm)
$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. N 2048; Gef. N 20,14.

Das Phenylbutyldimethylacetal, $C_6H_5(CH_2)_3 \cdot C(OCH_3)(OCH_3)H$ wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Aldehydes auf 100° am Rückflusskühler mit der mehrfachen Menge einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure erhalten. Es siedet bei 120 bis 124° (10 mm). Durch alkalische Hydroxylaminlösung wurde es von noch anhaftendem Aldehyd befreit. Die Ausbeute betrug 75%. Der Geruch des Acetals ist wenig intensiv und nicht besonders angenehm.

0,2406 g Sbst.: 0,6600 g CO_2; 0,1846 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,23; H 9,28.
Gef. C 74,80; H 8,70.

III. Phenyl-pentan-Reihe.

Synthese der Phenyl-α-aminovaleriansäure, $C_6H_5(CH_2)_3CH(NH_2) \cdot COOH$.

Phenylpropylmalonsäurediäthylester, $C_6H_5(CH_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$.

44 g Phenylpropylbromid wurden zu 51 g [1½ Mol.] frisch destilliertem und mit der entsprechenden Menge

Natriumäthylat versetztem Malonsäurediäthylester hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln vorsichtig auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, worauf bald in heftiger Weise unter Aufschäumen Umsetzung eintrat, zu deren Vollendung dann 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, der enstandene substituierte Malonester mit Aether aufgenommen, gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers wurde der Ester im Vakuum destilliert. Dabei ging zunächst im Vorlauf der unverbrauchte Malonsäurediäthylester über, nach einer geringen Zwischenfraktion siedete der Phenylpropylmalonsäurediäthylester bei 189—194° (13 mm). Es blieb kein Destillationsrückstand, bis 200° wurde ein geringer Nachlauf erhalten, der aber auch grösstenteils aus reinem Ester bestand. Die Ausbeute betrug 37 g = 60% der Theorie.

0,1862 g Sbst.: 0,4684 g CO_2; 0,1330 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_4$. Ber. C 69,06; H 7,88
Gef. C 68,60; H 7,98.

Phenylpropylmalonsäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3CH(COOH)_2$.

Der Phenylpropylmalonsäurediäthylester wurde mit der doppelten Gewichtsmenge KOH· [spez. Gew. 1,35] unter Zusatz von wenig Alkohol verseift, wobei auf dem Wasserbade erwärmt und öfters umgeschüttelt wurde. Nach etwa $^3/_4$ Stunden war die Verseifung vollständig eingetreten. Unter guter Kühlung wurde dann mit 20 prozentiger HCl übersättigt. Dabei fiel die substituierte Malonsäure als gelbes Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach Verdampfen des Aethers erstarrte die Säure zu weissen Kristallen. Durch Lösen in wenig heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroin wurde die Säure gereinigt. Nach Trocknen auf Ton zeigte sie den Sm. P. 93—94°. Die Ausbeute betrug 90%, berechnet auf den angewandten Ester. In

ihrer Löslichkeit ähnelt die Säure ganz dem von E. Fischer hergestellten nächst niederen homologen Körper.

0,2045 g Subst.: 0,4896 g CO_2; 0,1180 g H_2O.
$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64,86; H 6,30
Gef. C 65,01; H 6,40.

Um die normale Konstitution der Säure zu beweisen, wurde 1 g in einem Destillierkölbchen geschmolzen, wobei CO_2 wegging, dann im Vakuum überdestilliert. Eine Mischprobe des dabei erhaltenen kristallinischen Körpers mit reiner Phenylvaleriansäure zeigte deren richtigen Schmelzpunkt 55—56°.

Einen zweiten Beweis für den normalen Verlauf der Malonester-Kondensation liefert die Tatsache, dass der durch Abbau aus der Amidosäure $C_6H_5(CH_2)_3CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ erhaltene Aldehyd identisch ist mit dem, der durch Reduktion von Phenylnitrobutan erhalten wurde.

Phenylpropyl-α-Brommalonsäure, $C_6H_5(CH_2)_3C\begin{matrix}COOH\\Br\\COOH\end{matrix}$

Die substituierte Malonsäure wurde in der zehnfachen Gewichtsmenge reinen Aethers gelöst und mit 1,2 Mol. Brom versetzt. Unter Einwirkung des Sonnenlichtes trat sofort Entwicklung von HBr ein, und es machte sich Erwärmung bemerkbar. Nach einstündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt und das überschüssige Brom mit schwefliger Säure zerstört. Nach Verdampfen des Aethers schied sich die gebromte Säure im Vakuum kristallinisch ab. Sie wurde durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Nach Abpressen auf Ton zeigte die Säure den Schmelzpunkt 135—136°. Die Ausbeute betrug, auf die angewandte substituierte Malonsäure berechnet, 81%.

0,1706 g Sbst.: 0,1052 g AgBr.
$C_{12}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 26,57; Gef. Br 26,30.

Phenyl-α-bromvaleriansäure, $C_6H_5(CH_2)_3CHBr \cdot COOH$.

Die Phenylpropyl-α-brommalonsäure wurde im Fraktionierkolben über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei CO_2-Abspaltung eintrat, dann wurde die Säure im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 15 mm zwischen 195 und 210° über, teilweise unter Zersetzung. Nach dem Erkalten erstarrte das sehr unreine, dunkel gefärbte und nach Bromwasserstoff riechende Destillat. Die Ausbeute an diesem unreinen Produkt betrug 75%.

Analysenreine Substanz wurde durch vorsichtiges Erhitzen von 0,3 g gebromter Phenylpropylmalonsäure über den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhalten. Sm. P. 84—85°.

0,2128 g Sbst.: 0,4016 g CO_2, 0,1012 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_2Br$. Ber. C 51,36; H 5,05

Gef. C 51,46; H 5,32.

Phenyl-α-aminovaleriansäure, $C_6H_5(CH_2)_3CH(NH_2) \cdot COOH$.

Die Phenyl-α-bromvaleriansäure, die durch Destillation im Vakuum erhalten worden und daher durch Zersetzungsprodukte verunreinigt war, wurde mit der fünffachen Menge konzentrierten, wässrigen Ammoniaks einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Alsdann war die Hauptmenge der Aminosäure schon kristallinisch ausgefallen Sie wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, worauf die darin gelöst gewesene Säure, etwa 1 g, zurückblieb. Aus heissem Wasser, in dem sich schwer löst, wurde die Säure umkristallisiert. Sie bildet weisse, fettig glänzende Blättchen, die bei 199° sintern und bei 203 – 206° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol leichter löslich sind. Die Säure besitzt einen faden, in sehr geringem Masse süssen Geschmack. Die Ausbeute betrug 70%.

0,1370 g Sbst.: 0,3416 g CO_2; 0,0980 g H_2O.

0,1530 g Sbst.: 10,1 ccm N (18°,758 mm)

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. C 68,39; H 7,77; N 7,25
Gef. C 68,00; H 8,00; N 7,39.

Kupfersalz, $[C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COO]_2Cu$.

0,25 g Aminosäure wurden in der entsprechenden Menge $^1/_{10}$ normaler NaOH gelöst und in der Siedehitze eine verdünnte Lösung von $CuSO_4$ zugesetzt, wobei das Kupfersalz als flockiger, hellblau gefärbter Niederschlag ausfiel, der auf Ton im Vakuum getrocknet wurde.

0,1598 g Sbst.: 0,0277 g CuO.
$C_{22}H_{28}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 14,20; Gef. Cu 13,80.

β-Naphtalinsulfoderivat, $C_6H_5(CH_2)_3CH(NH \cdot SO_2C_{10}H_7) \cdot COOH$.

0,5 g Aminosäure wurden in der berechneten Menge Normalnatronlauge gelöst und mit 2 Mol. β-Naphtalinsulfochlorid mehrere Stunden geschüttelt. In Zwischenräumen von etwa 2 Stunden wurde noch dreimal die gleiche Menge NaOH hinzugefügt. Dann wurde von nicht verbrauchtem β-Naphtalinsulfochlorid abfiltriert, die geklärte Lösung mit HCl übersättigt, worauf das Reaktionsprodukt als weisser Niederschlag ausfiel. Durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit Wasser wurde der Körper gereinigt. Nach Trocknen auf Ton im Vakuum zeigte er den Sm. P. 83—84°, bei 79° Sinterung.

0,1558 g Sbst.: 5,1 ccm N (19°, 742 mm)
$C_{21}H_{21}O_4NS$. Ber. N 3,66. Gef. N 3,65.

Herstellung des Phenylvaleraldehyds, $C_6H_5(CH_2)_4C{=}O{}^{H}$

Phenylnitropentan, $C_6H_5(CH_2)_5NO_2$.

Das Phenylnitropentan wurde wie die entsprechenden Verbindungen der niederen Reihen erhalten.

Nach dem Nitrit-Vorlauf, der bei 130—135° (10 mm) überging, siedete das Phenylnitropentan bei 161—166° (9 mm) ohne Zersetzung und ohne Rückstand. Es ist ebenfalls fast farb- und geruchlos. Die Ausbeute betrug 55%, auf das angewandte Phenylamyljodid berechnet.

0,1968 g Sbst.: 0,4926 g CO_2; 0,1400 g H_2O.
0,2096 g Sbst.: 13,1 ccm N (18°, 762 mm)
$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. C 68,39; H 7,77; N 7,25
Gef. C 68,26; H 7,95; N 7,21.

Das zu 40% entstandene Nitrit wurde mit der fünffachen Menge Methylalkohol versetzt und nach zweitägigem Stehen mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei das sehr niedrig siedende Methylnitrit wegging. Nach Abdampfen des Methylalkohols wurde der Phenylamylalkohol $C_6H_5(CH_2)_5OH$ mit Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt 135°—138° (10 mm) zeigte Uebereinstimmung mit dem von Deutsch[1]) angegebenen (155° bei 20 mm). Die Ausbeute kam der theoretischen nahe.

Phenylnitrodibrompentan, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot \overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}} \cdot NO_2$,

wurde in der oben angegebenen Weise hergestellt. Wie der entsprechende Körper in der Propanreihe ist es ein gelbes Oel, das durch längeres Stehen im Vakuum getrocknet wurde.

0,1982 g Sbst.: 0,2100 g AgBr.
$C_{11}H_{13}O_2NBr_2$. Ber. Br 45,58; Gef. Br 45,08.

Die in dieser Reihe hergestellte Nitrolsäure wurde, da sie ölig blieb, nicht analysiert.

[1]) B. 44. 2873 [1911.]

Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{=}}$.

Um die bei der Isolierung des Natriumsalzes der Nitroverbindung infolge seiner leichten Hydrolysierbarkeit beim Auswaschen mit Alkohol entstehenden Substanzverluste zu vermeiden, wurde von seiner Herstellung abgesehen. Zur Reduktion wurde das Phenylnitropentan in der entsprechenden Menge wässriger Natronlauge unter Zugabe von sehr wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde in der schon geschilderten Weise reduziert, das entstandene Oxim mit Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit achtprozentiger Schwefelsäure zum Aldehyd verseift, der sich bald durch seinen äusserst intensiven Geruch, der dem von Citral ähnlich ist, bemerkbar machte. Der Aldehyd wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit welchem er ziemlich schwer flüchtig ist, ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Er siedete (ohne Vorlauf) bei 129—131° (10 mm). Die Ausbeute betrug 52%, auf das Phenylnitropentan berechnet. Im Kolben blieb ein bedeutender höher siedender Rückstand, der wohl aus Kondensationsprodukten des Aldehyds bestand.

0,1690 g Sbst.: 0,5016 g CO_2; 0,1340 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81,48; H 8,64
Gef. C 80,95; H 8,86.

Sowohl das Diphenylmethandimethyldihydrazon als auch das Semikarbazon des Aldehydes blieben ölig, dagegen wurde das p-Nitrophenylhydrazon nach eintägigem Stehen fest. Es wurde aus wenig verdünntem Alkohol umkristallisiert. Getrocknet ist es ein hellgelbes Pulver, das bei 81° sintert, bei 83—84° schmilzt und sich in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löst.

$C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

0,1690 g Sbst.: 21,05 ccm N (20°, 741 mm)

$C_{17}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 14,14; Gef. N 13,80.

Das Dimethylacetal des Phenylvaleraldehyds, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot C(OCH_3)_2H$, konnte des anhaftenden Aldehydes wegen nicht rein erhalten werden. Sein Geruch ist wenig intensiv. Es siedete bei 136—139° (11 mm).

0,1434 g Sbst.: 0,4040 g CO_2; 0,1096 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75,00; H 9,62

Gef. C 76,84; H 8,55.

Phenylamylbromid, $C_6H_5(CH_2)_5Br$.

Das Phenylamylbromid wurde hergestellt, um die Grignardsche Reaktion beim Uebergang von der Phenylpentan- zur Phenylexanreihe verfolgen zu können. Es bildet sich leicht, wenn man Phenylamylalkohol mit dem doppelten Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr fünf Stunden lang auf 115° erhitzt. Es ist ein farbloses Oel, das bei 143—145° (12 mm) siedet. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

0,1625 g Sbst.: 0,1330 g AgBr.

$C_{11}H_{15}Br$. Ber. Br 35,19 Gef. 34,83.

IV. Phenyl-hexan-Reihe.

Herstellung von Phenylexylalkokol $C_6H_5(CH_2)_6OH$ nach Grignard.

20 g Phenylamylbromid wurden mit Magnesium umgesetzt. Dann wurde 1 Mol trockenes Trioxymethylen hinzugegeben und 24 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Reaktionsmasse wurde hierauf mit Säure zersetzt, der Phenylhexylalkohol mit Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet und destilliert. Die Ausbeute an Phenylexylalkohol war wider Erwarten gut, denn es wurden 8,3 g erhalten, was 53% der Theorie entspricht. Zwischen 80 und 90° (12 mm) destillierte ein Vorlauf von 2,5 g über, der aus

Amylbenzol bestand. Es wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, wobei es zwischen 196—198° überging. Bei der Destillation des Phenylhexylalkohols wurde ferner ein aus symm. Diphenyldekan bestehender Nachlauf von 3—4 g erhalten, der zwischen 230 und 235° bei 10 mm überging und nach längerem Stehen in der Kälte fest wurde.

Bei einem zweiten mit der vierfachen Menge Phenylamylbromid ausgeführten Versuch sank die Ausbeute an Phenylhexylalkohol auf 44%, während das Diphenyldekan in entsprechend grösserer Menge erhalten wurde. Das Amylbenzol war in ungefähr dem gleichen Betrage wie bei dem ersten Versuch entstanden.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass bis zur Hexanreihe die Grignardsche Reaktion mit relativ guten Ausbeuten ausgeführt werden kann.

Synthese der Phenyl-α-aminokapronsäure,

$$C_6H_5(CH_2)_4\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\cdot COOH.$$

Phenylbutylmalonsäurediäthylester,

$$C_6H_5(CH_2)_4CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5.\end{cases}$$

Phenylbutylbromid wurde in der schon angegebenen Weise mit $1^1/_2$ Mol Natriummalonsäurediäthylester umgesetzt. Die Reaktion trat wie in der Pentanreihe unter plötzlichem, stürmischem Aufkochen ein. Zu ihrer Vollendung wurde 6 Stunden gekocht. Nach Ausäthern, Waschen und Trocknen wurde der Phenylbutylmalonsäurediäthylester im Vakuum destilliert. Im Vorlauf ging bis 100° (12 mm) der im Ueberschuss angewandte Malonester weg. Nach einer ganz geringfügigen Zwischenfraktion siedete der substituierte Malonester ganz konstant bei 215—218° (11 mm). Im Kolben blieb nur ein unbedeutender Rückstand. Der Ester ist eine wasserhelle, fast geruchlose Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug, auf das Phenylbutylbromid berechnet, 64% der Theorie.

0,1874 g Sbst.: 0,4782 g CO_2; 0,1406 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_4$. Ber. C 69,85; H 8,22

Gef. C 69,59; H 8,39.

Phenylbutylmalonsäure, $C_6H_5(CH_2)_4CH(COOH)_2$.

Der Phenylbutylmalonsäurediäthylester wurde mit der doppelten Gewichtsmenge KOH [spez. Gew. 1,32] unter Zusatz von wenig Alkohol verseift. Nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Verseifung vollständig eingetreten. Unter Kühlung wurde dann mit 20prozentiger Salzsäure übersättigt. Dabei fiel die Säure zunächst ölig aus, sie erstarrte aber bald zu rein weissen Kristallnadeln, die abfiltriert und getrocknet wurden und sich als analysenrein erwiesen. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 110—111°. Die Ausbeute betrug auf den Ausgangsester berechnet 98% der Theorie. Die Säure löst sich leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser. Aus letzterem kristallisiert sie beim Erkalten nadelförmig aus, ebenso wird sie durch Ligroin aus Benzol gefällt.

0,1714 g Sbst.: 0,4162 g CO_2; 0,1049 g H_2O

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66,10; H 6,78

Gef. C 66,22; H 6,85.

Phenylbutyl-α-brom-malonsäure, $C_6H_5(CH_2)_4CBr(COOH)_2$.

Die ätherische Lösung der Phenylbutylmalonsäure wurde mit 1,2 Mol Br versetzt. Erst nach mehreren Stunden war wegen mangelnden Sonnenlichtes die Bromwasserstoffentwicklung beendet, worauf das überschüsssige Brom mit SO_2 zerstört wurde. Nach Verdunsten des Aethers blieb die Säure in festem Zustande zurück. Sie wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich in weissen Blättchen abschied. Nach Trocknen auf Ton sinterte die Säure bei 121° und schmolz bei 123—124° unter Kohlensäureabspaltung. Die Ausbeute betrug, auf die angewandte Phenylbutylmalonsäure berechnet, 93%.

0,1732 g Sbst.: 0,1022 g AgBr
0,1894 g „ 0,3450 g CO_2; 0,0760 g H_2O
$C_{13}H_{15}O_4Br$. Ber. C 49,52; H 4,76; Br 25,39
Gef. C 49,67; H 4,51; Br 25,12.

Phenyl-α-bromkapronsäure, $C_6H_5(CH_2)_4CHBr \cdot COOH$.

2 g der gebromten Phenylbutylmalonsäure wurden im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt und dann bei 210 bis 230° (12 mm) überdestilliert. Auch nach längerem Stehen in der Kälte blieb die Säure ölig. Sie wurde nicht analysiert. In heissem Wasser ist sie unlöslich. Um die bei Destillation der Phenyl-α-bromkapronsäure durch Zersetzung und Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Verluste zu vermeiden, wurde die Hauptmenge der Phenylbutyl-α-brommalonsäure nur bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt.

Phenyl-α-aminokapronsäure, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Das durch CO_2-Abspaltung aus Phenylbutyl-α-brommalonsäure erhaltene, braune, ölige Produkt wurde mit der fünffachen Menge konzentrierten, wässrigen Ammoniaks im Rohr eingeschlossen. Dabei fiel bald ein Teil der Aminosäure kristallinisch aus. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° hatte sich die Aminosäure als dicker Kristallbrei ausgeschieden, der abgesaugt wurde. Durch Eindampfen des Filtrats wurde die darin gelöste Säure, etwa 0,5 g, gewonnen. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug 84%, an reiner Aminosäure nach Umkristallisieren aus kochendem Wasser: 70%, berechnet auf die angewandte Phenylbutyl-α-brommalonsäure. Nach dem Umkristallisieren wird die Säure in weissen, fettig, glänzenden Krystallblättchen erhalten, die bei 227° sintern und bei 237—242° unter Braunfärbung schmelzen. Die Säure besitzt einen faden Geschmack. In Alkohol löst sie sich etwas leichter als die Phenyl-α-aminovaleriansäure, in Wasser weit schwerer als diese. In 1 l heissem Wasser lösen

sich 1,7 g, in 11 kaltem Wasser 0,14 g Phenyl-α-aminokapronsäure.

0,1628 g Subst.: 0,4136 g CO_2; 0,1236 g H_2O
0,1526 g Subst.: 9,7 ccm N (22°, 754 mm)
$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69,56; H 8,21; N 6,76
Gef. C 69,28; H 8,48; N 7,10.

Das Kupfersalz $[C_6H_5(CH_2)_4 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot COO]_2Cu$,

wird als hellblau gefärbter, flockiger Niederschlag erhalten.

0,1818 g Subst.: 0,0310 g CuO.
$C_{24}H_{32}N_2O_4Cu$. Ber. Cu 13,76, Gef. Cu. 13,65.

Das β-Naphtalinsulfoderivat, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot SO_2C_{10}H_7}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH$.

bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Sm. P. 112—113°.

0,2002 g Subst.: 6,5 g ccm N (20°, 759 mm)
$C_{22}H_{23}O_4NS$. Ber. N 3,53, Gef. N 3,69.

Abbau der Phenyl-α-aminokapronsäure zum Phenylvaleraldehyd, $C_6H_5(CH_2)_4 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{=}}$.

Der Abbau der Amidosäure zum nächst niederen Aldehyd wurde, wie Seite 29 beschrieben, ausgeführt. Aus dem Dampfdestillat von 3,9 g Amidosäure wurden $1^1/_2$ g eines gelben, nur schwach aldehydartig riechenden Oeles erhalten, welches wahrscheinlich den Phenylvaleraldehyd enthielt, aber — wie aus dem Geruch zu folgern war, nur in geringer Menge. Durch Neutralisieren des Rückstandes der Wasserdampfdestillation wurde eine beträchtliche Menge der angewandten Amidosäure zurückgewonnen; sie wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert.

Herstellung des Phenylkapronaldehyds, $C_6H_5(CH_2)_5 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{=}}$.

Phenylnitrohexan, $C_6H_5(CH_2)_6NO_2$.

Das Phenylnitrohexan wurde in genau derselben Weise wie die Nitroverbindungen der niederen Reihen gewonnen, nur musste nach Verlauf von 24 Stunden das zur Umsetzung verwandte Silbernitrit erneuert werden, da die ätherische Lösung nach Abfiltrieren des Silberschlammes noch die Halogenreaktion zeigte.

Bei der Destillation ging das Nitrit im Vorlauf zwischen 143—149° (11 mm) über, es war zu 30% entstanden. Nach geringer Zwischenfraktion siedete das Phenylnitrohexan bei 173—178° (11 mm). Es blieb ein geringer Rückstand.

Aus 30 g Phenylhexyljodid wurden 15 g Phenylnitrohexan erhalten, somit betrug die Ausbeute 70%.

0,2026 g Subst.: 11,4 ccm N (18°, 747 mm)
0,1600 g „ : 0,4106 g CO_2; 0,1225 g H_2O.
$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69,57; H 8,21; N 6,76
Gef. „ 69,98; „ 8,56; „ 6,36.

Phenylkapronaldehyd, $C_6H_5(CH_2)_5C\overset{O}{\underset{H}{=}}$.

Die Reduktion des Phenylnitrohexans wurde in der bekannten Weise ausgeführt. Sie gelang aber nur unvollständig und musste für den unverwandelt gebliebenen Teil der Substanz wiederholt werden. Sowohl das Phenylnitrohexan als auch das Phenylnitroheptan setzt der Reduktion grösseren Widerstand entgegen, als es bei den Gliedern der niederen Reihen der Fall ist. Das durch Reduktion erhaltene Oxim wurde durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit der 40fachen Menge vierprozentiger Schwefelsäure verseift, der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und getrocknet. Durch zweimalige Destillation im Vakuum wurde er gereinigt, wobei er konstant bei 140—144° (8 mm) siedete. Es wurde ein nahezu 15% der Ausbeute betragender Nachlauf erhalten, der bei der Siedetemperatur des Phenylnitrohexans überging. Ausserdem blieb ein bedeutender, hochsiedender Rückstand,

der stickstofffrei war, also wohl aus Kondensationsprodukten des Aldehyds bestand. Die Ausbeute an Aldehyd betrug, wenn man die bei der Destillation im Nachlauf wiedergewonnene Menge Phenylnitrohexan in Rechnung zieht, annähernd 50%.

Der Phenylkapronaldehyd besitzt einen angenehmen, doch wenig ausgeprägten und sehr schwachen Geruch.

Wie oben schon angegeben worden ist, war es nicht möglich, bei der mehrfach ausgeführten Analyse richtige Werte zu erhalten. Die Analysenresultate zeigten unter sich Uebereinstimmung, unterschieden sich aber für Kohlenstoff um etwa 2% von dem berechneten Wert, was vielleicht den oben erwähnten Grund besitzt.

I. 0,1111 g Sbst.: 0,3243 g CO_2; 0,0922 g H_2O.
II. 0,1608 „ „ : 0,4687 „ „ ; 0,1326 „ „
III. 0,1580 „ „ : 0,4630 „ „ ; 0,1316 „ „

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81,81 H 9,09
I. Gef. „ 79,61 „ 9,28
II. „ „ 79,49 „ 9,22
III. „ „ 79,90 „ 9,31.

Die Hydrazone des Phenylkapronaldehyds sind von öliger Beschaffenheit und auch das Semikarbazon war nur in halbfester Form zu erhalten, weshalb es nicht rein dargestellt werden konnte.

V. Phenyl-heptan-Reihe.

Phenylnitroheptan, $C_6H_5(CH_2)_7NO_2$.

Das Phenylnitroheptan wurde wie die Nitroverbindung der Hexanreihe durch zweimaliges Umsetzen mit Silbernitrit erhalten. Nach dem Nitritvorlauf, der bei 164—166° (13 mm) überging, siedete das Phenylnitroheptan unter Hinterlassung eines nicht bedeutenden Rückstandes bei 182—187° (10 mm). Auf das angewandte Phenylheptyljodid berechnet betrug die Ausbeute 46%. Das Phenylnitroheptan ist wie das Phenylnitrohexan ein farb- und geruchloses Oel, wie jenes löst es sich in Alkalien etwas leichter als die Nitroverbindungen der niederen Reihen.

Aus dem Nitrit wurde die theoretisch berechnete Menge Phenylheptylalkohol zurückgewonnen.

0,1822 g Subst.: 0,4736 g CO_2; 0,1448 g H_2O
0,2452 g Subst.: 19,3 ccm N (18°, 763 mm)
$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. C 70,59; H 8,60; N 6,33
Gef. C 70,89; H 8,89; N 6,26.

Phenyl-önanthol, $C_6H_5(CH_2)_6 \cdot C\overset{O}{\underset{H}{=}}$.

Das Phenylönanthol wurde durch zweimalige Reduktion des Phenylnitroheptans und Verseifung des entstandenen Oxims erhalten. Es siedet ohne Vorlauf bei 155—159° (9 mm). Im Nachlauf wurde wieder noch ein Teil der unveränderten Nitroverbindung zurückerhalten, ausserdem blieb ein beträchtlicher, noch schwach stickstoffhaltiger Rückstand, der sich aus Aldehyd-Kondensationsprodukten zusammensetzte. Die Ausbeute an Aldehyd betrug, wenn man die zurückgewonnene Menge des Nitrokörpers in Betracht zieht, 53%. Von der Analyse des Phenylönanthols gilt ebenfalls, was schon bei dem Aldehyd der nächst niederen Reihe auseinandergesetzt wurde:

I. 0,1766 g Subst.: 0,5150 g CO_2; 0,1512 g H_2O.
II. 0,1730 g Subst.: 0,5036 g CO_2; 0,1498 g H_2O.
$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 82,11 H 9,47
I. Gef. C 79,52 H 9,58
II. Gef. C 79,40 H 9,68.

Von den Derivaten des Phenylönanthols wurde nur das p-Nitrophenylhydrazon, $C_6H_5(CH_2)_6 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4 \cdot NO_2$ in festem Zustande nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol als bräunlicher Körper erhalten, der bei 65° sinterte und bei 68—70° schmolz.

0,1680 g Subst.: 18,35 ccm N (19°, 766 mm)
$C_{19}H_{23}O_2N_3$. Ber. N 12,92; Gef. N 12,61.

Das Phenylönanthol besitzt einen angenehmen, aber sehr schwachen Geruch.

Lebenslauf.

Ich Otto Kruber, evangelischer Konfession, bin am 5. Juni 1888 zu Festenberg i. Schles. geboren. Von Ostern 1899—1908 besuchte ich die Oberrealschule zu Breslau.

Nach dem Abiturientenexamen studierte ich Naturwissenschaften, zunächst drei Semester in Breslau, wo ich im Sommersemester 1909 das chemische Verbandsexamen bestand, dann zwei Semester in Freiburg im Breisgau, worauf ich wieder nach Breslau zurückkehrte. Am 6. März 1912 bestand ich das Rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abbegg†, Baumgartner, v. Braun, Buchner, Deecke, Frech, Gattermann, W. Herz, Himstedt, Hintze, Hönigswald, Kniep, Ladenburg †, Lummer, G. Meyer, Oltmanns, Pax, Sachs, Sackur, Schleip, Stern.

Ich spreche allen diesen Herren meinen aufrichtigsten Dank aus.